

PRODUCTION OF BIS(8-AMINOCTYL)AMINE

Patent number: JP60239443
Publication date: 1985-11-28
Inventor: SHIMIZU ATSUSHI; YAMATAKA KAZUNORI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: B01J25/02; B01J25/00; (IPC1-7): B01J25/02; C07C85/12; C07C85/18; C07C87/20
- european:
Application number: JP19840094566 19840514
Priority number(s): JP19840094566 19840514

Report a data error here**Abstract of JP60239443**

PURPOSE: Suberonitrile and octamethylenediamine are mixed and treated with hydrogen in the presence of a catalyst by no use of a solvent to give the titled compound readily through a 1-step process at low temperatures in a shortened time without formation of industrial wastes.

CONSTITUTION: Suberonitrile only or a mixture thereof with octamethylenediamine is used as a starting material to effect hydrogenative dimerization in the presence of a Raney type catalyst at 80-200 deg.C, preferably 100-150 deg.C to give the objective compound. The Raney catalyst is preferably Raney nickel and the amount is 1-40wt%, preferably 1-20wt%. The hydrogen pressure in the reaction is 10-100kg/cm², preferably 20-50kg/cm².

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-239443

⑬ Int. Cl. ⑭ 識別記号 ⑮ 延岡市
C 07 C 87/20 7118-4H 昭和60年(1985)11月28日
85/12
85/18
// B 01 J 25/02 7118-4H
7118-4H
7059-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 ピス(8-アミノオクチル)アミンを製造する方法

⑰ 特願 昭59-94566
⑱ 出願 昭59(1984)5月14日

⑲ 発明者 清水 敦 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑳ 発明者 山高一則 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
㉑ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

ピス(8-アミノオクチル)アミンを製造する方法

2. 特許請求の範囲

- スペロニトリル単独、または、オクタメチレンジアミンとスペロニトリルの混合物を溶媒を使用することなく、ラネー型触媒と水素ガスの存在下で加熱し、スペロニトリルの水素添加反応と、オクタメチレンジアミンの二量化反応を、一工程で行わせることを特徴とするピス(8-アミノオクチル)アミンの製法
- ラネー型触媒がラネーニッケル触媒およびラネーコバルト触媒である特許請求の範囲第1項記載の方法
- オクタメチレンジアミンの転化率が50%以下である特許請求の範囲第1項記載の方法
- オクタメチレンジアミンとスペロニトリルの混合比がスペロニトリルをベースとして1以上である特許請求の範囲第1項記載の方法

5. オクタメチレンジアミンの一部が、反応系より回収されたオクタメチレンジアミンである特許請求の範囲第1項記載の方法

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、スペロニトリル(以下BBNと略記する)単独あるいはオクタメチレンジアミン(以下OMDAと略記する)とBBNの混合物をピス(8-アミノオクチル)アミン(以下BOTと表記する)に転化させる方法に関するものである。

【従来の技術】

従来BOTを得る方法としては、特開昭55-92348が挙げられる。この方法では、OMDAを硝酸塩(あるいは他の強酸の塩)とし、加熱により脱アンモニアを行い二量化してBOTを得ている。

【発明が解決しようとする問題点】

該従来方法では、二量化反応を行なうためには、温度が200°C以上必要であり、且つ反応時間もその温度で8時間以上必要であり、さらに生成したBOTの硝酸塩(あるいは他の強酸の塩)を水酸

化ナトリウムにより処理してアミンを遊離させるための工程が必要になる。またその時に多量の腐液(NaNO_2 水溶液)を生ずる。通常OMDAはSBNの水素添加反応より製造するので、SBNを出发原料とした場合、BOTを得るには工程が長くなる。この様な点で該従来方法は、工業的に実施する場合必ずしも有利であるとは言えない。

本発明者らは、上記の様な従来方法がもつ欠点を克服し、BOTを低温、短時間で製造し、しかも過剩腐葉物を多量に排出せずに、さらにはSBNより一工程でBOTを製造する方法を開発すべく研究研究を重ねた結果、SBN単独、またはOMDAとSBNの混合物が無溶媒でラネー型触媒と水素の存在下において容易にBOTに転化し、上記問題点を解決しうることを見い出したとの知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

【問題点を解決するための手段および作用】

本発明は、SBN単独、または、OMDAとSBNの混合物を、溶媒を使用することなくラネー型触媒と水素ガスの存在下で加熱し、SBNの水素添加反

応と、OMDAの二量化反応を、一工程で行わせることを特徴とするBOTの製法である。

本発明においては、反応溶媒を用いないことが必須条件である。通常ニトリルの水素添加反応では、エタノール等の有機溶媒を用いるがこの時に微生物として少量のアミン二量体あるいはポリマーが生成することが知られている(特公昭55-2430)。

本発明の反応では無溶媒にすることによつて二量化反応を促進させている。

本発明の反応では触媒としてラネー型触媒を用いる。そのなかでもラネーニフケル触媒(以下R-NIと略記する)及びラネーコバルト触媒(以下R-Coと略記する)が好ましく、それぞれ単独で用いてもまた混合して用いてもよい。工業的には特にR-NIが好ましい。用いる量はSBNとOMDAの重量に対して1~40重量%が好ましい。特に好ましくは1~20%である。ちなみに溶媒を用いてBOTを得ようと本発明者らが試みたところ、SBNに対し40重量%以上ものR-NIを必要とした。

該触媒は2~3回程度の使用が可能であるが、再使用するに従い、水素添加活性および二量化活性は漸次減少する。触媒は量が多いとBOTの生成は早いがポリマーの生成も増加しBOTの選択性が悪化する。

水素圧力は10~100kg/cm²(ゲージ圧)で行なわれるが操作上の点で30~50kg/cm²(ゲージ圧)が特に好ましい。水素添加反応は圧力が高い程度が早い。しかしここで反応においては、その速度は水素圧力に依存せず任意の圧力を選択することができる。水素の吸収速度は触媒の量にも依存し、触媒/SBN=0.4(重量比)の時は80分程度であり、触媒/SBN=0.1(重量比)の時は2~3時間である。水素の吸収が終了した後は二量化反応が主に進行するので、この時点では窒素雰囲気下でもよい。水素の吸収の終了は明確に確認できるので、水素添加反応の終了を明確に知ることが可能である。このため、温度圧力等の条件を操作することにより、水素添加反応と二量化反応を別々に調整し進行させることができある。

反応終了時まで、温度圧力条件を変化させない場合は、水素添加反応と二量化反応は並行する。

本発明において温度は80~200°Cであり特に好ましくは100~150°Cである。反応初期には温度を低く保ち水素吸収が終了した時点で昇温を行えば、前半で水素添加反応を行わせ後半で二量化反応を行なわせることも可能である。

本発明においては、SBNの水素添加反応はほぼ定量的に進行し、OMDAが収率100%近く生成する。さらに逐次的にOMDAが脱アンモニアしてBOTとなる。一般にR-NI存在下では、逐次的にアミンの重合反応が進行するが、本発明においてはBOTを収率よく得るためにOMDAの転化率を調整している。転化率を50%以下に抑えて反応を行なわせることが好ましい。

本発明において、原料としてはSBN単独あるいはOMDAとSBNの混合物が用いられるが、特にOMDAとSBNの混合物を用いることが好ましい。SBN単独の場合でもBOTは収率よく得られるが、反応開始時点では、SBNの転化率が低くOMDAの

量が少なく、触媒が相対的に多い状態にあるのでOMDAの重合反応も進行しやすい条件である。このためさらに対の選択率をよくするためには、SBNに対してOMDAを常にある程度の量共存させ、触媒に対するOMDAの量を増加させることにより重合反応の進行を抑える方法をとればよい。特に好ましい混合比はOMDA/SBN(重量比)が1以上である。

本発明においてOMDAは、反応混合物から回収したもの用いることが可能であり、OMDAをリサイクルさせることは、重合反応を抑え、BOTの選択率を高めることにもなるので、好ましい。そのために、本方式は、タッピ方式のみならず、連続方式にも適用可能である。

本発明において、R-NHおよび/またはR-Coを反応容器に仕込む時に、触媒と同量程度の水を同伴しているが、水の混入によつても本反応は何ら妨げられることはない。水素添加反応では同伴水を除去する操作を通常行うが本反応では少量の同伴水を除去する操作を行つて必要はない。

〔発明の効果〕

以上述べてきた様に、本発明によれば、SBNからBOTを一工程で製造可能であり、工程の途中でOMDAを単離する必要はない。また溶媒を使用しないので、溶媒の除去回収工程が不要である。反応温度は従来技術より60°C程度低く、及び操作反応時間は従来技術の半分程度短いので、設備上有利である。必要ならば、反応条件を操作することにより水素添加反応と、二量化反応を別々に調整することも可能である。OMDAは反応は性格上回収再使用が望ましいが、この操作は、工業プロセスとしても好ましい操作である。そして、BOTの水酸化ナトリウムによる後処理等の付随工程が不要であり、したがつて多量の産業廃棄物を生じない。触媒の同伴水を除去する操作も不要であるので、設備は簡略化される。以上の点で本発明の方法は極めて優れたBOTの工業的製法である。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

1LのBÜSS16製オートクレーブにOMDA 151.5g (1.052 mol)、SBN 149.8g (1.101 mol)、R-NH 16.0g を仕込み水素圧力 50 kg/cm²、温度 140°Cで3時間搅拌した。温度は140°Cで一定に保つた。水素圧は20 kg/cm²になつた時点で50 kg/cm²に昇圧した。反応開始から3時間で水素の吸収が終了したので一度空温までオートクレーブを冷却して、系内圧力を常圧にした後再び140°Cに昇温して2.5 hr搅拌した。その後オートクレーブを冷却し、1Lのメタノールで生成物を完全に溶解させ、触媒をろ過して、BOTとOMDAの混合したメタノール溶液を得た。この溶液からメタノールを除き、さらに減圧蒸留を行つて沸点180°C/20mHgでOMDA 194.2g (1.349 mol)、沸点180°C/3mHgでBOT 89.5g (0.930 mol)を得た。OMDAの転化率は37% BOTの選択率は82%であった。

実施例2～6

表1の組成、条件で反応を行い表2の結果を得た。

なお次の計算式を用いた。

$$\text{OMDAの転化率} = \frac{\text{消費OMDAのモル数}}{(\text{仕込SBN} + \text{仕込OMDA})\text{のモル数}} \times 100\%$$

$$\text{BOTの選択率} = \frac{(\text{生成BOT})\text{のモル数}}{\text{消費OMDAのモル数}} \times 100\%$$

$$\text{BOTの收率} = \text{OMDAの転化率} \times \text{BOTの選択率} \times \frac{1}{100}$$

以下余白

表 1

実施例	SBN g (mol)	OMDA g (mol)	触媒 g	触媒/SBN+OMDA 重量比	H ₂ O g	H ₂ 圧力 kg/cm ²	Temp ℃	H ₂ 吸収時間 hr	後反応時間 hr
1	149.8 (1.101)	151.5 (1.052)	R-Ni 16.0	0.053	触媒に付着してい る水のみ	20~50	140	3	2.5
2	150.3 (1.105)	0	R-Ni 15.8	0.10	#	#	140	3	0
3	145.3 (1.068)	200.8 (1.391)	R-Ni 32.0	0.093	#	#	100	4	0
4	150.1 (1.104)	148.2 (1.029)	R-Ni 53.7	0.18	#	#	100	4	1
5	150.0 (1.103)	155.4 (1.079)	R-Oo 15	0.049	#	#	140	3	3
6	105.2 (0.774)	334.8 (2.322)	R-Ni 22.0	0.050	#	#	#	3	1

■ H₂吸収が終了してから後の加熱時間

表 2

実施例	残OMDA g (mol)	生成BOT g (mol)	OMDAの 転化率 %	BOTの 選択率 %	BOTの 収率 %
1	194.2 (1.249)	89.5 (0.230)	37	62	31
2	127.3 (0.884)	23.5 (0.0829)	20	76	15
3	205.5 (1.844)	66.6 (0.246)	35	80	20
4	215.0 (1.493)	72.1 (0.266)	30	53	25
5	251.4 (1.746)	41.4 (0.153)	20	70	14
6	312.1 (2.167)	113.8 (0.418)	30	90	27

特許出願人 旭化成工業株式会社